

10/539134

DOCKET NO.: 273245US0PCT

JC20 Rec'd PCT/PTO 1 6 JUN 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Alfred OFTRING, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/14292

INTERNATIONAL FILING DATE: December 16, 2003

FOR: IMPROVED NEUTRALIZATION OF ISOPHORONE NITRILE SYNTHESIS PRODUCTS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:


COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
102 59 708.1

DAY/MONTH/YEAR
19 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/14292. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



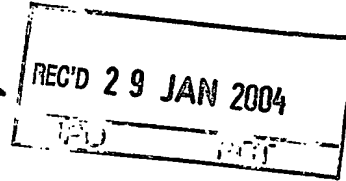
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 59 708.1

Anmeldetag:

19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verbesserte Neutralisation von Isophoronitril-
Syntheseausträgen

IPC:

C 07 C 253/10

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stark

BASF Aktiengesellschaft

19. Dezember 2002
B02/0482 IB/KO/hen/arw/KO

5 Verbesserte Neutralisation von Isophoronitril-Syntheseausträgen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei vor einer an die Umsetzung anschließenden Destillation eine Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base erfolgt, sowie die Verwendung spezieller Sulfonsäuren oder Carbonsäuren zur Neutralisation einer als Katalysator eingesetzten Base in einem
15 Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril.

3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) ist ein industriell bedeutendes Zwischenprodukt. Durch aminierende Hydrierung wird Isophoronitril zu 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (Isophorondiamin) umgesetzt, das zur Herstellung
20 von Epoxidharzen als Vernetzungsagens sowie als Spezialmonomer bei der Polyurethanherstellung eingesetzt wird.

Im allgemeinen wird Isophoronitril basenkatalysiert durch Addition von Cyanwasserstoff an Isophoron bei erhöhter Temperatur hergestellt. Vor einer anschließenden destillativen
25 Aufarbeitung des Isophoronitril-Rohproduktes ist es vorteilhaft, die als Katalysator eingesetzte Base zu neutralisieren, um Zersetzungs- bzw. Rückspaltungsreaktionen des Isophoronitrils und eine damit verbundene Ausbeuteverminderung zu vermeiden.

So betrifft DE-A 39 42 371 ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril durch
30 Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Lithiumhydroxid als Katalysator, wobei eine Neutralisation des eingesetzten Lithiumhydroxids durch Phosphorsäure oder p-Toluolsulfonsäure erfolgt. Bei Einsatz dieser Verbindungen zur Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base werden kristalline Niederschläge

gebildet, die zu erheblichen Problemen, bedingt durch Ablagerungen im Neutralisationsreaktor und in der nachgeschalteten Destillationskolonne, führen.

5 DE-A 1 085 871 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von alicyclischen Cyanketonen, insbesondere von Isophoronitril, durch Umsetzung von Cyanwasserstoff mit Isophoron in Gegenwart eines stark alkalischen Cyanidionen bildenden Katalysators. Als Neutralisationsmittel wird gemäß der Beispiele Phosphorsäure eingesetzt, was, wie bereits vorstehend erwähnt, zum Auftreten von kristallinen Niederschlägen führt.

10 US 5,183,915 betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff bei erhöhten Temperaturen und Drucken in Anwesenheit eines quartären Ammoniumcyanids oder quartären Phosphoniumcyanids als Katalysator.

15 DE-A 1 240 854 betrifft wiederum ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart stark alkalischer, Cyanidionen bildender Katalysatoren. Gemäß den Beispielen wird als Neutralisationsmittel im Anschluß an die Reaktion Salpetersäure zugegeben. Auch bei der Zugabe von Salpetersäure bilden sich kristalline Niederschläge, die zu erheblichen Problemen bedingt
20 durch Ablagerungen im Neutralisationsreaktor oder in der nachgeschalteten Destillationskolonne führen.

US 5,235,089 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isophoronitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart von Lithiumhydroxid oder Lithiumcyanid als Katalysator. Um das Reaktionsgemisch anzusäuern, kann eine polyacide Säure zugegeben werden. Im Anschluß daran erfolgt eine Filtration, um das ausgefallene Lithiumsalz der eingesetzten Säure aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Geeignete polyacide Säuren sind Maleinsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Gemäß
30 der Beschreibung in US 5,235,089 werden bei Einsatz von Maleinsäure kristalline Niederschläge des entsprechenden Dilithiumsalzes erhalten und bei Einsatz von Phosphorsäure schlecht filterbare feine Niederschläge in Form von LiH_2PO_4 .

Die bei der Neutralisation gemäß dem Stand der Technik entstehenden Niederschläge können zu erheblichen Problemen, bedingt durch Ablagerungen im Neutralisationsreaktor
35 und in der nachgeschalteten Destillationskolonne, führen. Beispielsweise werden aufgrund dieser Niederschläge häufige Reinigungsoperationen notwendig, was ökonomisch ungünstige Anlagenstillstandszeiten nach sich zieht. Des weiteren werden aufgrund der

Ablagerungen reduzierte Destillationsausbeuten und erhöhte Rückstandsmengen verursacht, welche aufwendig entsorgt werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Isophoronnitril durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, worin die Neutralisation der Base vor einer Destillation des Isophoronnitril-Rohproduktes so erfolgt, daß keine sedimentierenden Niederschläge auftreten. Dadurch können die Verfahrenskosten bei der Herstellung von reinem Isophoronnitril erheblich gesenkt werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronnitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronnitril-Rohprodukt erhalten wird, und anschließende Destillation des Isophoronnitril-Rohproduktes.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß vor der Destillation mindestens eine Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



worin R ein linearer oder verzweigter C_1 - bis C_{24} -Alkylrest, der gegebenenfalls mit $-CO_2R'$, worin R' Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein mit linearen oder verzweigten C_2 - bis C_{24} -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist;

aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren; aliphatischen Polycarbonsäuren; und



worin R'' ein linearer oder verzweigter C_2 - bis C_{24} -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein unsubstituierter oder mit linearen oder verzweigten C_1 - bis C_{24} -Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen

substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist, zugegeben wird.

5 Geeignete Sulfonsäuren $R-SO_3H$ sind somit aliphatische Monosulfonsäuren, worin R bevorzugt ein linearer oder verzweigter C_1 - bis C_{24} -Alkylrest ist. Besonders bevorzugt werden Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure und Propansulfonsäure, ganz besonders bevorzugt Methansulfonsäure eingesetzt. Des weiteren geeignet sind aliphatische Polysulfonsäuren, bevorzugt mit 2 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 Sulfonsäuregruppen, z.B. Homo- oder Co-polymere der Vinyl- oder Allylsulfonsäure
10 sowie sulfonierte mehrfach ungesättigte Fette. Geeignete Sulfonsäuren $R-SO_3H$, worin R ein mit linearen oder verzweigten C_2 - bis C_{24} -Alkylresten, bevorzugt mit C_4 - bis C_{16} -Alkylresten substituierter Phenylrest ist, sind insbesondere lineare Alkylbenzolsulfonsäuren, die bevorzugt in Form von Gemischen eingesetzt werden. Des weiteren sind Benzolsulfonsäuren geeignet, die mit Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen
15 substituiert sind. Geeignete substituierte oder unsubstituierte kondensierte aromatische Sulfonsäuren sind insbesondere kondensierte aromatische Sulfonsäuren auf der Basis von Naphthalin. Besonders bevorzugt sind Naphthalinmono-, -di- und -trisulfonsäuren. Des weiteren werden alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren, z.B. Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure bevorzugt eingesetzt. Geeignete Sulfocarbonsäuren sind insbesondere
20 Sulfobernsteinsäure.

Die alkylsubstituierten Benzolsulfonsäuren weisen bevorzugt einen Alkylrest mit ≥ 4 Kohlenstoffatomen auf.

Ganz besonders bevorzugt werden Methansulfonsäure, Naphthalin- oder alkylsubstituierte Naphthalinsulfonsäuren und alkylsubstituierte Benzolsulfonsäuren mit einem Alkylrest mit ≥ 4 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 6 bis 14 Kohlenstoffatomen eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist C_{12} -Alkylbenzolsulfonsäure.

30 Geeignete aliphatische Polycarbonsäuren weisen im Allgemeinen ≥ 3 Carbonylgruppen auf, bevorzugt 3 bis 100 Carbonylgruppen. Besonders bevorzugte Carbonsäuren $R''-CO_2H$ sind aliphatische Carbonsäuren, worin R'' ein C_2 - bis C_{10} -Alkylrest ist, der verzweigt oder unverzweigt sein kann. Ganz besonders bevorzugte aliphatische Carbonsäuren sind Propionsäure, Pivalinsäure, 2-Ethylhexansäure und Isononansäure.

35

Die genannten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren dienen als Neutralisationsmittel zur Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base, um Zersetzungs- und/oder

Rückspaltungsreaktionen des Isophoronitrils zu vermeiden. Bei Einsatz der gemäß der vorliegenden Erfindung aufgeführten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren als Neutralisationsmittel wird im Gegensatz zum Stand der Technik kein Niederschlag gebildet. Dadurch kann die Aufarbeitung des Isophoronitril-Rohprodukts ohne
5 zusätzliche Aufwendungen wie Filtration durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonsäuren und Carbonsäuren werden im allgemeinen in Form ihrer hochkonzentrierten wässrigen Lösung, z.B. ≥ 30 Gew.-% bis 80 Gew.-% der erfindungsgemäß eingesetzten Säuren in Wasser oder pur eingesetzt, z.B. bei Einsatz von
10 Methansulfonsäure oder Dodecylbenzolsulfonsäure.

Die genannten Sulfonsäuren oder Carbonsäuren können allein oder im Gemisch mit weiteren Säuren zur Neutralisation eingesetzt werden. Bevorzugt werden die genannten Sulfonsäuren jeweils allein eingesetzt. Es ist auch möglich, eine oder mehrere der
15 genannten Sulfonsäuren im Gemisch mit anorganischen mineralischen Säuren, z.B. Phosphorsäure oder Schwefelsäure einzusetzen, jedoch lediglich mit einem Mengenanteil an anorganischer mineralischer Säure, welcher keine Salzausfällungen verursacht. Der genaue Mengenanteil ist dabei von der als Katalysator eingesetzten Base sowie von der eingesetzten Sulfonsäure oder Carbonsäure abhängig.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch aus 60 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% einer alkylsubstituierten Naphthalinsulfonsäure, 3 bis 39 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Schwefelsäure und 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% Wasser eingesetzt.

Geeignete Katalysatoren sind bevorzugt Basen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalicarbonaten, Alkali- und Erdalkalialkoholaten, -oxiden, -hydroxiden, -cyaniden, tertiären Aminen und quartären Phosphonium- und Ammoniumbasen. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Natriumethylat, Kaliumbutylat, Lithiumethylat,
30 Magnesiumethylat, Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesiumethylat, Natriumoxid, Kaliumhydroxid, Calciumoxid, Bariumhydroxid, Strontiumhydroxid, Natriumcyanid, Kaliumcyanid, Lithiumcyanid, Bariumcyanid, Magnesiumcyanid, Calciumcyanid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Trimethylamin, Triethylamin, Triethanolamin, Octyldimethylamin, N-Methylmorpholin, Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxid,
35 Dibenzyltrimethylammoniumhydroxid, Dodecyltriethylammonium-hydroxid und quartären Phosphoniumsalzen, bevorzugt in Form von Hydroxyden, Cyaniden, Hydrogencarbonaten und Alkylcarbonaten. Besonders bevorzugt werden als Katalysatoren Alkali- und

Erdalkalicyanide, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkali- und Erdalkalioxide und Alkali- und Erdalkalialkoholate eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt sind Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calciumhydroxid, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calciumoxid, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calciumcyanid und Natriummethylat.

5

Die als Katalysator eingesetzte Base wird im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isophoron, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% eingesetzt.

10

Das Molverhältnis von Isophoron zu Cyanwasserstoff beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 0,6 zu 1 bis 7 zu 1, bevorzugt 1 zu 1 bis 3 zu 1, besonders bevorzugt 1,3 zu 1 bis 2,5 zu 1. Wird ein Überschuß Isophoron in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, so kann dieses gleichzeitig als Lösungsmittel dienen.

15

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt, es sei denn ein Überschuß Isophoron dient als Lösungsmittel. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren in einem Lösungsmittel durchzuführen. Geeignete Lösungsmittel sind Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, Glycole oder Glycolether.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von 80 bis 220 °C, bevorzugt von 120 bis 200°C, besonders bevorzugt von 150 bis 200°C durchgeführt. Der Druck beträgt in dem erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen 1 bis 5 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar.

Das Produkt wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in sehr hoher Reinheit erhalten.

30

Die zur Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base eingesetzte Sulfonsäure oder Carbonsäure wird in einer Menge von im allgemeinen 0,5 bis 2, bevorzugt 0,7 bis 1,3, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,1, ganz besonders bevorzugt 1 Säureäquivalent(en), bezogen auf 1 Basenäquivalent der als Katalysator eingesetzten Base, eingesetzt.

35

Die erfindungsgemäß zugegebene Sulfonsäure oder Carbonsäure wird vor der Destillation des bei der erfindungsgemäßen Umsetzung erhaltenen Isophoronitril-Umsetzungsprodukts zugegeben. Bevorzugt erfolgt die Zugabe nach dem Ende der Umsetzung des Isophorons mit Cyanwasserstoff.

Im Anschluß an die Zugabe der erfindungsgemäß eingesetzten Sulfonsäure oder Carbonsäure erfolgt die Destillation des Isophoronitril-Rohprodukts. Im allgemeinen wird eine fraktionierte Destillation im Vakuum durchgeführt.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren folgende Schritte:

10

a) Isophoronitril-Synthese durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronitril-Rohprodukt erhalten wird,

15

b) Neutralisation der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung mit einer Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



20

worin R ein linearer oder verzweigter C_1 - bis C_{24} -Alkylrest, der gegebenenfalls mit $-CO_2R'$, worin R' Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten C_2 - bis C_{24} -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist; aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und

25



30

worin R'' ein linearer oder verzweigter C_2 - bis C_{24} -Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein mit linearen oder verzweigten C_1 - bis C_{24} -Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist,

35

c) Destillation der im Schritt b) erhaltenen Reaktionsmischung.

Bevorzugte Ausführungsformen der Schritte a), b), und c) und der darin eingesetzten Komponenten wurden bereits vorstehend erwähnt.

Es ist möglich, die Isophoronitril-Synthese, die anschließende Neutralisation und die destillative Aufarbeitung jeweils für sich kontinuierlich, semi-kontinuierlich oder in Batch-Fahrweise durchzuführen. Bevorzugt wird die Isophoronitril-Synthese (Umsetzung) selbst
 5 kontinuierlich oder semi-kontinuierlich, die Neutralisation (Zugabe der Sulfonsäure oder Carbonsäure) kontinuierlich oder semi-kontinuierlich und die anschließende Destillation (destillative Aufarbeitung) kontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt. Besonders bevorzugt werden die Isophoronitril-Synthese, die Neutralisation und die anschließende Destillation kontinuierlich durchgeführt.

10 Die einzelnen Verfahrensschritte können in getrennten Reaktoren durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind dem Fachmann bekannt. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen sowohl die Isophoronitril-Synthese als auch die anschließende Neutralisation in der Batch-Fahrweise. In dieser Ausführungsform werden
 15 die Isophoronitril-Synthese und die anschließende Neutralisation bevorzugt in demselben Reaktor durchgeführt. In den weiteren möglichen Ausführungsformen ist eine Durchführung der einzelnen Verfahrensschritte in getrennten Reaktoren bevorzugt. Die anschließende Destillation erfolgt im allgemeinen mit einer Rektifikationskolonne. Es kommen grundsätzlich alle geeigneten Reaktortypen in Frage.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung einer Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



5 worin R ein linearer oder verzweigter C_1 - bis C_{24} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit $-CO_2R'$, worin R' Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten C_2 - bis C_{24} -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest, oder ein
 30 substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist;

aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und



worin R" ein linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₄-Alkylrest ist, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein unsubstituierter oder mit linearen oder verzweigten C₁- bis C₂₄-Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist,

als Neutralisationsmittel bei der Destillation eines Isophoronitril-Rohprodukts, das durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit einer Base als Katalysator erhalten wurde, zur Vermeidung von Niederschlägen bei der Neutralisation.

Bevorzugte Sulfonsäuren und Carbonsäuren wurden vorstehend erwähnt.

Unter Neutralisation bzw. Neutralisationsmittel ist dabei die Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base zu verstehen, die bei der Reinigung des Isophoronitril-Rohprodukts durch Destillation Zersetzungs- und/oder Rückspaltungsreaktionen des als Wertprodukt erhaltenen Isophoronitrils verursachen kann, bzw. die zur Neutralisation eingesetzte(n) Verbindung(en).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Beispiel 1: (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 500 g einer Isophoronitril-Rohsyntheselösung mit 54,8 Gew.-% Isophoronitril (= 274 g), 41,1 % Isophoron (= 206 g) und 0,3 % Natriumcyanid (= 1,5 g = 0,03 mol) in einer batch-Destillationsapparatur vorgelegt. Die Neutralisation der Base erfolgte bei 50 °C mit 3,9 g 75%iger wäßriger Phosphorsäure.

Es fiel augenblicklich ein grob kristalliner Niederschlag aus. Es wurde bei 50 mbar ca. 2 Stunden fraktionierend bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 200 °C destilliert.

Ausbeute: Isophoron: 195 g Isophoronitril: 245 g
Destillationsrückstand: 48 g (kristallin)

Beispiel 2: (Vergleichsbeispiel)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Anstelle der Phosphorsäure wurden 4,8 g Toluolsulfonsäure zur Neutralisation eingesetzt.

5

Es fiel ein kristalliner Niederschlag aus, allerdings feiner als in Beispiel 1. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 198 g Isophoronitril: 253 g
Rückstand: 44 g (fest)

10

Beispiel 3: (erfindungsgemäß)

15 Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 4,1 g 70%ige wäßrige Methansulfonsäure verwendet.

Es trat kein kristalliner Niederschlag auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

20

Ausbeute: Isophoron: 202 g Isophoronitril: 259 g
Rückstand: 19 g (Das Öl erstarrte erst unter 50 °C glasartig)

Beispiel 4: (erfindungsgemäß)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 9,1 g Nekal SBC[®] mit folgender Zusammensetzung eingesetzt: 75 Gew.-% Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, 10 Gew.-% Schwefelsäure und 15 Gew.-% Wasser.

30

Es trat weder kristalliner Niederschlag noch eine Trübung auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 201 g Isophoronitril: 265 g
Rückstand: 15 g (bleibt auch bei Raumtemperatur ein Öl)

35

Beispiel 5: (erfindungsgemäß)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 9,7 g einer
Dodecyl-benzolsulfonsäure (LAS (lineare Alkylbenzolsulfonsäure, Lutensit® ALBS) – mit
5 C₁₂-Alkyl im Durchschnitt) eingesetzt.

Es trat keinerlei Niederschlag oder Trübung auf. Die Destillationsbedingungen waren
analog zu Beispiel 1.

10 Ausbeute: Isophoron: 200 g Isophoronitril: 263 g
Rückstand: 18 g (Öl)

Beispiel 6: (Vergleichsbeispiel)

15

Es wurden 500 g eines Roh-Isophoronitril folgender Zusammensetzung verwendet:
41,7 % Isophoron (= 210 g), 55,3 % Isophoronitril (= 277 g), 1,7 g Calciumoxid (= 0,03 mol). Zur Neutralisation wurden 3,9 g 75%ige wäßrige Phosphorsäure eingesetzt.

Es fiel augenblicklich ein grob kristalliner Niederschlag aus. Die Destillationsbedingungen
20 waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 198 g Isophoronitril: 248 g
Rückstand: 38 g (fest)

Beispiel 7: (erfindungsgemäß)

Die Durchführung erfolgte analog zu Beispiel 6. Zur Neutralisation wurden 4,1 g 70%ige
wäßrige Methansulfonsäure verwendet.

30

Es fiel kein Niederschlag aus. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 203 g Isophoronitril: 264 g
Rückstand: 18 g (erstarrt erst unter 50 °C glasartig)

35

Beispiel 8: (erfindungsgemäß)

Isophoronitril-Rohlösung wie in Beispiel 1. Zur Neutralisation wurden 4,3g 2-Ethylhexansäure eingesetzt.

5

Es trat lediglich eine schwache Trübung auf. Die Destillationsbedingungen waren analog zu Beispiel 1.

Ausbeute: Isophoron: 201 g Isophoronitril: 259 g
Rückstand: 25 g (viskoses Öl)

10

BASF Aktiengesellschaft

19. Dezember 2002
B02/0482 IB/KO/hen/arw

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoron-
nitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer
Base als Katalysator, wobei ein Isophoronnitril-Rohprodukt erhalten wird, und
anschließende Destillation des Isophoronnitril-Rohprodukts, dadurch gekenn-
zeichnet, daß vor der Destillation mindestens eine Sulfonsäure oder Carbonsäure
ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

10

15



worin R ein linearer oder verzweigter C_1 - bis C_{24} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls
mit $-\text{CO}_2\text{R}'$, worin R' Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer
Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten C_2 -
bis C_{24} -Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest;
oder ein substituierter oder unsubstituierter kondensierter aromatischer Rest ist;
aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenol-
sulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und

20



worin R'' ein linearer oder verzweigter C_2 - bis C_{24} -Alkylrest ist, der gegebenenfalls
mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein
unsubstituierter oder mit linearen oder verzweigten C_1 - bis C_{24} -Alkylgruppen, Nitro-,
Sulfo- oder Hydroxygruppen substituierter Phenylrest; oder ein unsubstituierter oder
substituierter kondensierter aromatischer Rest ist, zugegeben wird.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäure oder
Sulfonsäure in einer Menge von 1 Säureäquivalent, bezogen auf 1 Basenäquivalent
der als Katalysator eingesetzten Base, eingesetzt wird.

35

- 2 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkali- und Erdalkalicarbonaten, Alkali- und Erdalkalialkoholaten, -oxiden, -hydroxiden, -cyaniden, tertiären Aminen und quartären Phosphonium- und Ammoniumbasen.

5

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die als Katalysator eingesetzte Base in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Isophoron, eingesetzt wird.

10

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei Temperaturen von 80 bis 220°C, bevorzugt von 120 bis 200°C, besonders bevorzugt 150 bis 200°C, durchgeführt wird.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einem Druck von 1 bis 5 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar durchgeführt wird.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation in einer Rektifikationskolonne durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung, die Zugabe der Sulfonsäure oder Carbonsäure und die anschließende Destillation kontinuierlich durchgeführt werden.

30

9. Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanen (Isophoronitril) umfassend folgende Schritte:

a) Isophoronitril-Synthese durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronitril-Rohprodukt erhalten wird,

b) Neutralisation der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsmischung mit einer Sulfonsäure oder Carbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

35



5 worin R ein linearer oder verzweigter C₁- bis C₂₄-Alkylrest, der gegebenenfalls mit-CO₂R', worin R' Wasserstoff oder ein Alkylrest ist, oder mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann, ein mit linearen oder verzweigten C₂- bis C₂₄-Alkylresten, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituiertes Phenylrest; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes kondensiertes aromatisches Rest ist; aliphatischen Polysulfonsäuren; Kondensaten von Naphthalin- oder Phenolsulfonsäuren, aliphatischen Polycarbonsäuren; und



15 worin R'' ein linearer oder verzweigter C₂- bis C₂₄-Alkylrest, der gegebenenfalls mit einer oder mehreren Phosphonsäuregruppen substituiert sein kann; ein mit linearen oder verzweigten C₁- bis C₂₄-Alkylgruppen, Nitro-, Sulfo- oder Hydroxygruppen substituiertes Phenylrest; oder ein substituiertes oder unsubstituiertes kondensiertes aromatisches Rest ist,

c) Destillation der im Schritt b) erhaltenen Reaktionsmischung.

- 20 10. Verwendung einer Sulfonsäure oder Carbonsäure gemäß Anspruch 1 als Neutralisationsmittel vor der Destillation eines Isophoronitril-Rohprodukts, das durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit einer Base als Katalysator erhalten wurde, zur Vermeidung von Niederschlägen bei der Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base mit einer Säure.

BASF Aktiengesellschaft

19. Dezember 2002
B02/0482 IB/KO/hen/arw**Zusammenfassung**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril) durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Gegenwart einer Base als Katalysator, wobei ein Isophoronitril-Rohprodukt erhalten wird, und anschließende Destillation des Isophoronitril-Rohprodukts, wobei vor der Destillation mindestens eine spezielle Sulfonsäure oder eine spezielle Carbonsäure zugegeben wird. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer speziellen Sulfonsäure oder einer speziellen Carbonsäure als Neutralisationsmittel vor der Destillation eines Isophoronitril-Rohprodukts, das durch Umsetzung von Isophoron mit Cyanwasserstoff in Anwesenheit einer Base als Katalysator erhalten wurde, zur Vermeidung von Niederschlägen bei der Neutralisation der als Katalysator eingesetzten Base mit einer Säure.